

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025485 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 5/16 (2006.01) H01R 11/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015994
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-255928 2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 浩也 (ISHIDA, Hiroya) [JP/JP]; 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 安富康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE FINE PARTICLE AND ANISOTROPICALLY ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 導電性微粒子及び異方性導電材料

(57) Abstract: An electroconductive fine particle being composed of a base fine particle and, formed on the surface thereof, an electroconductive layer, wherein the electroconductive layer has an amorphous structure nickel plating layer contacting with the surface of the above base fine particle and a crystalline structure nickel plating layer, and the proportion of the nickel crystal grain lumps orienting to the nickel (111) face is 80 % or more, as measured by the area intensity ratio in the X-ray diffraction measurement; and an anisotropically electroconductive material using said electroconductive fine particle. The above electroconductive fine particle has an electroconductive layer being less susceptible to breaking, is improved in impact resistance, and is excellent in the adhesion between its base fine particle and electroconductive layer.

(57) 要約: 本発明は、導電層が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子と導電層との密着性に優れた導電性微粒子、及び、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供することを目的とする。本発明は、基材微粒子と、前記基材微粒子の表面に形成された導電層とからなる導電性微粒子であって、前記導電層は、前記基材微粒子の表面に接する非結晶構造ニッケルメッキ層と、結晶構造ニッケルメッキ層とを有し、X線回折測定における面積強度比により求められる、ニッケル (1 1 1) 面に配向するニッケル結晶粒塊の割合が 80 % 以上である導電性微粒子である。

WO 2006/025485 A1

明 細 書

導電性微粒子及び異方性導電材料

技術分野

- [0001] 本発明は、導電層が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子と導電層との密着性に優れた導電性微粒子、及び、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料に関する。

背景技術

- [0002] 導電性微粒子は、バインダー樹脂や粘接着剤等と混合、混練することにより、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤、異方性導電フィルム、異方性導電シート等の異方性導電材料として広く用いられている。
- [0003] これらの異方性導電材料は、例えば、液晶ディスプレイ、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の電子機器において、基板同士を電氣的に接続したり、半導体素子等の小型部品を基板に電氣的に接続したりするために、相対向する基板や電極端子の間に挟み込んで使用されている。
- [0004] これらの導電性微粒子としては、従来、粒子径が均一で、適度な強度を有する樹脂微粒子等の非導電性微粒子の表面に、導電性膜として金属メッキ層を形成させた導電性微粒子が開示されている(例えば、特許文献1参照)。
- [0005] 特許文献1に開示されている導電性微粒子は、導電性膜としてニッケルメッキ被膜が形成されているが、ニッケルメッキ被膜の形成過程でのリン濃度が低くなっている。このようなリン濃度が低いニッケルメッキ被膜では、結晶構造のニッケルメッキ被膜が形成される。このようなニッケルメッキ被膜は硬く、衝撃に対する追従性が充分でなく、ニッケルメッキ被膜が割れる恐れがあり、また、基材微粒子とニッケルメッキ被膜との密着性も良くないといった問題点があった。
- [0006] このような問題点に対し、特許文献2には、基材微粒子の表面に、結晶粒塊が認められない第1層と、結晶粒塊が厚さ方向に配向している第2層とからなるニッケル被膜を有する導電性微粒子が開示されている。この導電性微粒子においては、第1層が基材微粒子とニッケル被膜との密着性を高め、更に導電性微粒子の耐衝撃性を高

める役割を行い、第2層が導電性微粒子の導電性等を向上させる役割を行っている。

しかしながら、特に近年の電子機器の急激な進歩や発展に伴って求められているほどの導電性微粒子を製造するためには、特許文献2に記載されている製造方法では十分な性能が発揮されているとは言えず、より厳密な製造方法により高性能な導電性微粒子を製造する必要性がでてきた。

特許文献1:特開昭63-190204号公報

特許文献2:特開2004-197160号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記現状に鑑み、導電層が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子と導電層との密着性に優れた導電性微粒子、及び、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、基材微粒子と、前記基材微粒子の表面に形成された導電層とからなる導電性微粒子であって、前記導電層は、前記基材微粒子の表面に接する非結晶構造ニッケルメッキ層と、結晶構造ニッケルメッキ層とを有し、X線回折測定における面積強度比により求められる、ニッケル(111)面に配向するニッケル結晶粒塊の割合が80%以上である導電性微粒子である。

以下に本発明を詳述する。

- [0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、基材微粒子の表面に、ニッケルメッキ反応時のpH等を厳密に調整することにより得られる非結晶構造ニッケルメッキ層と、結晶構造ニッケルメッキ層とを有する導電層を形成させることにより、基材微粒子と導電層との密着性に優れた非結晶構造ニッケルメッキ層と、ニッケル(111)面に配向するニッケル結晶粒塊の割合が80%以上と非常に高い結晶構造ニッケルメッキ層とが得られることから、基材微粒子と導電層との密着性に優れ、更に、導電性、耐衝撃性等に優れた導電性微粒子を得ることができるということを見出し、本発明を完成させるに至った。
- 以下に本発明を詳述する。

- [0010] 本発明の導電性微粒子は、基材微粒子と、上記基材微粒子の表面に形成された導電層とからなる。
- [0011] 上記基材微粒子としては特に限定されず、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を有するものであれば、無機材料であっても有機材料であってもよいが、適度な弾性率、弾性変形性及び復元性を制御しやすいため、樹脂からなる樹脂微粒子であることが好ましい。
- [0012] 上記樹脂微粒子としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル樹脂；ジビニルベンゼン重合樹脂；ジビニルベンゼン－スチレン共重合体、ジビニルベンゼン－アクリル酸エステル共重合体、ジビニルベンゼン－メタクリル酸エステル共重合体等のジビニルベンゼン系共重合樹脂；ポリアルキレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等からなるものが挙げられる。これらの樹脂微粒子は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。
- [0013] 上記基材微粒子の平均粒子径としては特に限定されないが、好ましい下限は $1\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $20\mu\text{m}$ である。 $1\mu\text{m}$ 未満であると、例えば、無電解メッキをする際に凝集しやすく、単粒子としにくくなることがあり、 $20\mu\text{m}$ を超えると、異方性導電材料として基板電極間等で用いられる範囲を超えてしまうことがある。より好ましい上限は $10\mu\text{m}$ である。
- [0014] 上記導電層は、上記基材微粒子の表面に接する非結晶構造ニッケルメッキ層と、結晶構造ニッケルメッキ層とを有する。
- 本発明の導電性微粒子においては、上記基材微粒子の表面に接する非結晶構造ニッケルメッキ層を有することにより、上記基材微粒子と上記導電層との密着性が高くなり、また、導電層を割れにくくすることができ、耐衝撃性が向上した導電性微粒子とすることができる。また、上記結晶構造ニッケルメッキ層を有することにより、導電性に優れた導電性微粒子とすることができる。

[0015] 上記非結晶構造ニッケルメッキ層は、含リン率の好ましい下限が10%、好ましい上限が18%である。10%未満であると、非結晶構造ニッケルメッキ層が硬くなりすぎ、割れやすくなることもあり、18%を超えると、非結晶構造ニッケルメッキ層が軟らかくなりすぎ、基材微粒子と導電層との密着性が低下することがある。

[0016] 上記結晶構造ニッケルメッキ層は、含リン率の好ましい下限が1%、好ましい上限が8%である。1%未満であると、結晶構造ニッケルメッキ層が硬くなりすぎ、割れやすくなることもあり、8%を超えると、結晶構造ニッケルメッキ層が軟らかくなりすぎ、導電性微粒子としての十分な性能が発揮できないことがある。

[0017] 本発明の導電性微粒子においては、上記導電層として上記非結晶構造ニッケルメッキ層と、上記結晶構造ニッケルメッキ層とを有していればよい。すなわち、上記導電層は、上記非結晶構造ニッケルメッキ層と、上記結晶構造ニッケルメッキ層とからなる2層構造であってもよいし、上記非結晶構造ニッケルメッキ層と、上記結晶構造ニッケルメッキ層と、その他の層とを有する3層以上の構造であってもよいが、メッキ層を製作しやすいため、非結晶構造ニッケルメッキ層と結晶構造ニッケルメッキ層とからなる2層構造であることが好ましい。

上述したような3層以上の構造を形成させる際には、上記その他の層には導電性を向上させる目的で、例えば、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、クロム、チタン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウムや、錫－鉛合金、錫－銅合金、錫－銀合金、錫－鉛－銀合金等の2種以上の金属で構成される合金等を含有させることが好ましい。また、その他の層を形成させる際には、無電解メッキ、電気メッキ、スパッタリング等の従来公知の方法で形成させればよい。

[0018] 上記非結晶構造ニッケルメッキ層の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は10nm、好ましい上限は100nmである。

上記結晶構造ニッケルメッキ層の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は100nm、好ましい上限は400nmである。

また、上記非結晶構造ニッケルメッキ層の厚さは、基材微粒子との密着性に大きく影響し、上記結晶構造ニッケルメッキ層の厚さは、導電性に大きく影響するため、それぞれの層の厚さの割合も重要となり、上記非結晶構造ニッケルメッキ層の厚さは、上

記結晶構造ニッケルメッキ層の厚さの $1/20 \sim 1/5$ であることが好ましい。

- [0019] 上記導電層の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は110nm、好ましい上限は500nmである。110nm未満であると、所望の導電性が得られないことがあり、500nmを超えると、上記導電層が基材微粒子から剥離しやすくなる。
- [0020] 本発明の導電性微粒子を製造する際には、後述するようにニッケルメッキ液中にメッキ安定剤を添加することが好ましい。メッキ安定剤としては従来公知である硝酸鉛を用いることができるが、環境への影響等を考慮すると、硝酸ビスマス及び／又は硝酸タリウム等を添加することが好ましく、その結果として、上記導電層は、ビスマス及び／又はタリウムを1000ppm以下含有することが好ましい。
- [0021] 本発明の導電性微粒子においては、上記導電層は表面に突起を有していてもよい。表面に突起を有することにより、本発明の導電性微粒子を回路基板等の圧着に用いたときに、該突起が回路基板等の表面の酸化被膜を突き破ることができるため、接続抵抗の低減等が期待できる。
- [0022] 上記突起の形態としては特に限定されず、本発明の導電性微粒子を回路基板等の間に挟んで導電圧着したときに導電性微粒子と回路基板等との間のバインダー樹脂を突き破り、かつ、回路基板等と面接触することができるほどにつぶれる硬さを有するものであれば特に限定されず、例えば、金属、金属の酸化物、黒鉛等の導電性非金属、ポリアセチレン等の導電性ポリマー等の導電性物質を芯物質とする突起が挙げられる。なかでも、導電性に優れることから金属が好適に用いられる。
- [0023] 上記金属としては特に限定されず、例えば、金、銀、銅、白金、亜鉛、鉄、鉛、錫、アルミニウム、コバルト、インジウム、ニッケル、クロム、チタン、アンチモン、ビスマス、ゲルマニウム、カドミウム等の金属；錫－鉛合金、錫－銅合金、錫－銀合金、錫－鉛－銀合金等の2種類以上の金属で構成される合金等が挙げられる。なかでも、ニッケル、銅、銀、金等が好ましい。
- [0024] 上記芯物質の形状としては特に限定されないが、塊状又は粒子状であることが好ましい。形状が塊状のものとしては、例えば、粒子状の塊、複数の微小粒子が凝集した凝集塊、不定形の塊等が挙げられる。また、形状が粒子状のものとしては、例えば、球状、円盤状、柱状、板状、針状、立方体、直方体等が挙げられる。

[0025] 上記芯物質が粒子状である場合には、芯物質の80%以上が、基材微粒子に接触しているか又は上記基材微粒子との距離が5nm以内であることが好ましい。

上記芯物質が、基材微粒子に接触しているか又は基材微粒子から近接した位置に存在することにより、芯物質が確実に導電層で覆われることになり、突起の基材微粒子に対する密着性が優れた導電性微粒子を得ることができる。更に、芯物質が基材微粒子に接触しているか又は基材微粒子から近接した位置に存在することにより、基材微粒子の表面上に突起を揃えることができる。また、芯物質の大きさを揃えやすく、突起の高さが基材微粒子の表面上で揃った導電性微粒子を得ることが可能となる。

従って、本発明の導電性微粒子を異方性導電材料として用いた電極間の接続時には、導電性微粒子の導電性能のばらつきが小さくなり、導電信頼性に優れるという効果が得られる。

[0026] 上記突起の平均高さとしては特に限定されないが、好ましい下限は基材微粒子の粒子直径の0.5%、好ましい上限は基材微粒子の粒子直径の25%である。0.5%未満であると、十分な樹脂排除性が得られないことがあり、25%を超えると、突起が回路基板等に深くめり込み、回路基板等を破損させるおそれがある。より好ましい下限は基材微粒子の粒子直径の10%、より好ましい上限は基材微粒子の粒子直径の17%である。

なお、突起の平均高さは、無作為に選んだ50個の導電層上にある凸部の高さを測定し、それを算術平均して突起の平均高さとする。このとき、突起を付与した効果が得られるものとして、導電層上の10nm以上の凸部のものを突起として選ぶものとした。

[0027] 本発明の導電性微粒子が突起を有する際には、基材微粒子の表面に芯物質を付着させればよい。上記芯物質を付着させる方法としては特に限定されず、例えば、基材微粒子の分散液中に、芯物質となる導電性物質を添加し、基材微粒子の表面上に芯物質を、例えば、ファンデルワールス力により集積させ付着させる方法；基材微粒子を入れた容器に、芯物質となる導電性物質を添加し、容器の回転等による機械的な作用により基材微粒子の表面上に芯物質を付着させる方法等が挙げられる。なか

でも、付着させる芯物質の量を制御しやすいことから、分散液中の基材微粒子の表面上に芯物質を集積させ付着させる方法が好適に用いられる。

- [0028] 分散液中の基材微粒子の表面上に芯物質を集積させ付着させる方法としては、より具体的には、基材微粒子の平均粒子径に対して、0.5～25%の粒子径の芯物質を用いることが好ましい。より好ましくは、1.5～15%である。また、芯物質の分散媒への分散性を考慮すると、芯物質の比重はできるだけ小さいほうが好ましい。さらに、基材微粒子及び芯物質の表面電荷を著しく変化させないために、分散媒として脱イオン水を用いることが好ましい。また、分散性を向上させる目的で、カチオン性界面活性剤を用いてもよい。
- [0029] 本発明の導電性微粒子は、更に、導電層の表面に金属が形成されていることが好ましい。導電層の表面に金属を施すことにより、導電層の酸化防止、接続抵抗の低減化、表面の安定化等を図ることができる。
- [0030] 上記金属の形成方法としては特に限定されず、無電解メッキ、置換メッキ、電気メッキ、還元メッキ、スパッタリング等の従来公知の方法が挙げられる。
- [0031] 上記金属の厚さとしては特に限定されないが、好ましい下限は1nm、好ましい上限は100nmである。1nm未満であると、導電層の酸化を防止することが困難となることがあり、接続抵抗値が高くなることがあり、100nmを超えると、金属が導電層を侵食し、基材微粒子と導電層との密着性を悪くすることがある。
- [0032] 本発明の導電性微粒子においては、上記基材微粒子の表面を被覆している導電層、金属等の厚さの好ましい下限が110nm、好ましい上限が600nmである。110nm未満であると、所望の導電性が得られないことがあり、600nmを超えると、基材微粒子と導電層との密着性が悪くなることがある。
- [0033] 本発明の導電性微粒子において、上記導電層の各層が非結晶構造ニッケルメッキ層であるか、又は、結晶構造ニッケルメッキ層であるかは、上記導電層のX線回折測定により行うことができる。

上記導電層に含有されるニッケル結晶粒塊は、上記X線回折測定により、例えば、ニッケル(111)面、ニッケル(200)面、ニッケル(220)面等の各格子面の回折ピークで確認される。また、各格子面の回折ピークにおける面積強度比により各格子面の割

合を求めることができる。

本発明の導電性微粒子においては、X線回折測定における面積強度比により求められる、ニッケル(111)面に配向するニッケル結晶粒塊の割合が80%以上である。

本発明においては、後述するように厳密なpH調整等により基材微粒子の表面に導電層を形成させていることから、従来では達成し得ないほどの高いニッケル結晶粒塊を含有する導電層を得ることができ、その結果、導電性等に優れた導電性微粒子を得ることができる。

- [0034] 本発明の導電性微粒子を製造する際には、基材微粒子の表面に非結晶構造ニッケルメッキ層を形成し、その後、結晶構造ニッケルメッキ層を形成する順番でメッキを行えばよい。上記非結晶構造ニッケルメッキ層又は結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる方法としては、例えば、メッキ反応のpHを制御する方法、ニッケルメッキ液中のリン濃度を制御する方法等が挙げられる。なかでも、反応制御に優れていることから、メッキ反応のpHを制御する方法が好適に用いられる。

具体的には、例えば、基材微粒子の表面に触媒付与を行う工程1と、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯化剤を含有するニッケルメッキ液を用い、かつ、ニッケルメッキ反応時のpHを4.9以下に調整することにより前記基材微粒子の表面に非結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる工程2と、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯化剤を含有するニッケルメッキ液を用い、かつ、ニッケルメッキ反応時のpHを7.2～9に調整することにより結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる工程3とを有する製造方法により製造することができる。

このような導電性微粒子の製造方法もまた、本発明の1つである。

- [0035] 以下に、各工程を詳述する。

本発明の導電性微粒子の製造方法は、基材微粒子の表面に触媒付与を行う工程1を有する。

上記触媒付与を行う方法としては、例えば、アルカリ溶液でエッチングされた基材微粒子に酸中和、及び、二塩化スズ(SnCl_2)溶液におけるセンシタイジングを行い、二

塩化パラジウム(PdCl_2)溶液におけるアクチベージングを行う無電解メッキ前処理工程を行う方法等が挙げられる。

なお、センシタイジングとは、絶縁物質の表面に Sn^{2+} イオンを吸着させる工程であり、アクチベイチングとは、絶縁性物質表面に $\text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0$ で示される反応を起こしてパラジウムを無電解メッキの触媒核とする工程である。

- [0036] 本発明の導電性微粒子の製造方法は、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯化剤を含有するニッケルメッキ液を用い、かつ、ニッケルメッキ反応時のpHを4.9以下に調整することにより前記基材微粒子の表面に非結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる工程2を有する。
- [0037] 上記非結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる方法としては、ニッケルメッキ反応時のpHを4.9以下に調整することが好ましく、具体的には、例えば、ニッケルメッキ液pHと反応浴pHとを共に4.5にして、ニッケルメッキ反応時のpHを4.5にして行う方法1；ニッケルメッキ液pHを8、反応浴pHを4にし、ニッケルメッキ液の滴下速度を方法1の1/3にし、ニッケルメッキ反応時のpHを4.5にして行う方法2等が挙げられる。本発明においては、非結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる際に、ニッケルメッキ反応時のpHを4.9以下に調整することにより、基材微粒子と非結晶構造ニッケルメッキ層との密着性が優れたものとなり、導電性微粒子全体として、耐衝撃性等に優れたものとなる。
- [0038] 上記非結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる際のニッケルメッキ液は、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯化剤を含有することが好ましい。このような錯化剤を含有し、かつ、上述したpHでニッケルメッキ反応を行うことにより、ニッケル結晶粒塊が認められない非結晶構造ニッケルメッキ層を効率よく作製することができる。また、上記ニッケルメッキ液は、メッキ安定剤として、硝酸ビスマス及び／又は硝酸タリウムを含有することが好ましい。
- [0039] 本発明の導電性微粒子の製造方法は、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯

化剤を含有するニッケルメッキ液を用い、かつ、ニッケルメッキ反応時のpHを7.2～9に調整することにより結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる工程3を有する。

[0040] 上記結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる方法としては、ニッケルメッキ反応のpHを7.2～9に調整することが好ましく、具体的には、例えば、ニッケルメッキ液pHを10.5、反応浴pHを6.2で、ニッケルメッキ反応時のpHを7.8にして行う方法等が挙げられる。

[0041] 上記結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる際のニッケルメッキ液は、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯化剤を含有することが好ましい。このような錯化剤を含有し、かつ、上述したpHでニッケルメッキ反応を行うことにより、ニッケル(111)面に配向するニッケル結晶粒塊の割合が80%以上と従来では達成し得ないほどの高いニッケル結晶粒塊を含有する結晶構造ニッケルメッキ層を効率よく作製することができる。

また、上記ニッケルメッキ液は、メッキ安定剤として、硝酸ビスマス及び／又は硝酸タリウムを含有することが好ましい。

[0042] 本発明の導電性微粒子をバインダー樹脂に分散させることにより異方性導電材料を製造することができる。このような異方性導電材料もまた、本発明の1つである。

[0043] 本発明の異方性導電材料の具体的な例としては、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘着剤層、異方性導電フィルム、異方性導電シート等が挙げられる。

[0044] 上記樹脂バインダーとしては特に限定されないが、絶縁性の樹脂が用いられ、例えば、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等のビニル系樹脂；ポリオレフィン系樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリアミド系樹脂等の熱可塑性樹脂；エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂及びこれらの硬化剤からなる硬化性樹脂；スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体、これらの水素添加物等の熱可塑性ブロック共重合体；スチレン－ブタジエン共重合ゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル－スチレンブロック共重合ゴム等のエラストマー類(ゴ

ム類)等が挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

また、上記硬化性樹脂は、常温硬化型、熱硬化型、光硬化型、湿気硬化型のいずれの硬化型であってもよい。

[0045] 本発明の異方性導電材料には、本発明の導電性微粒子、及び、上記樹脂バインダーの他に、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、増量剤、軟化剤(可塑剤)、粘接着性向上剤、酸化防止剤(老化防止剤)、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、有機溶媒等の各種添加剤を添加してもよい。

[0046] 本発明の異方性導電材料の製造方法としては特に限定されず、例えば、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に混合して分散させ、例えば、異方性導電ペースト、異方性導電インク、異方性導電粘接着剤等とする方法や、絶縁性の樹脂バインダー中に本発明の導電性微粒子を添加し、均一に溶解(分散)させるか、又は、加熱溶解させて、離型紙や離型フィルム等の離型材の離型処理面に所定のフィルム厚さとなる用に塗工し、必要に応じて乾燥や冷却等を行って、例えば、異方性導電フィルム、異方性導電シート等とする方法等が挙げられ、製造しようとする異方性導電材料の種類に対応して、適宜の製造方法をとればよい。

また、絶縁性の樹脂バインダーと、本発明の導電性微粒子とを混合することなく、別々に用いて異方性導電材料としてもよい。

発明の効果

[0047] 本発明によれば、基材微粒子の表面に、ニッケルメッキ反応時のpH等を厳密に調整することにより得られる非結晶構造ニッケルメッキ層と、結晶構造ニッケルメッキ層とを有する導電層を形成させることにより、基材微粒子と導電層との密着性に優れた非結晶構造ニッケルメッキ層と、ニッケル(111)面に配向するニッケル結晶粒塊の割合が80%以上と非常に高い結晶構造ニッケルメッキ層とが得られることから、基材微粒子と導電層との密着性に優れ、更に、導電性、耐衝撃性等に優れた導電性微粒子を得ることができる。

本発明によれば、導電層が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子と導電層との密着性に優れた導電性微粒子、及び、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を

提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0048] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0049] (実施例1)

平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のジビニルベンゼン系共重合樹脂(積水化学工業社製、「SP-203」)からなる基材微粒子10gに、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ脱脂、酸中和、二塩化スズ溶液におけるセンシタイジングを行った。その後、二塩化パラジウム溶液におけるアクチベイチングからなる無電解メッキ前処理を施し、濾過洗浄後、粒子表面にパラジウムを付着させた基材微粒子を得た。

[0050] 得られた基材微粒子を更に水1200mLで希釈し、メッキ安定剤として1g/Lの硝酸タリウム水溶液4mLを添加後、この水溶液に硫酸ニッケル450g/L、次亜リン酸ナトリウム150g/L、クエン酸ナトリウム(錯化剤)116g/L、メッキ安定剤として1g/Lの硝酸タリウム水溶液6mLの混合溶液120mLを10%硫酸でpHを4.5に調整しニッケルメッキ液とし、81mL/分の添加速度で、反応浴槽に、定量ポンプを通して添加した。その後、pHが安定するまで攪拌し、ニッケルメッキ反応時のpHが4.5であることを確認後、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ前期工程を行い、ニッケルメッキ微粒子1を得た。

得られたニッケルメッキ微粒子1をサンプリングし、乾燥させて、ニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定は、Rigaku社製「X-RAY DIFFRACTOMETER RINT1400」により、測定条件は、管電圧:50kV、管電流:100mA、X線:CuK α 線、波長 λ :1.541オングストロムとした。X線回折測定を行った結果、ニッケルの結晶ピークは確認できず、非結晶構造ニッケルメッキ層であることが確認された。

[0051] 次いで、更に硫酸ニッケル450g/L、次亜リン酸ナトリウム150g/L、クエン酸ナトリウム(錯化剤)116g/L、メッキ安定剤として1g/Lの硝酸タリウム水溶液35mLの混合溶液650mLをアンモニア水でpHを10.5に調整しニッケルメッキ液とし、27mL/分の添加速度で定量ポンプを通して添加した。その後、pHが安定するまで攪拌し

、ニッケルメッキ反応時のpHが7.8であることを確認後、水素の発泡が停止するのを確認し、無電解メッキ後期工程を行い、ニッケルメッキ微粒子2を得た。

また、得られたニッケルメッキ微粒子2をサンプリングし、乾燥させて、ニッケルメッキ微粒子1と同様にニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定を行った結果、ニッケルの結晶ピークが確認され、ニッケル(111)面が $2\theta = 44.9^\circ$ に、ニッケル(200)面が $2\theta = 51.5^\circ$ に、ニッケル(220)面が $2\theta = 76.7^\circ$ に確認された。また、各ピークにおける面積強度比は、(111)面:(200)面:(220)面=86:8:6であることが確認され、ニッケル結晶は(111)面へ配向する結晶粒塊が86%であることが確認された。すなわち、ニッケル(111)面の面積強度比により求められる割合が80%以上であることが確認された。

[0052] 次いで、メッキ液を濾過し、濾過物を水で洗浄した後、80℃の真空乾燥機で乾燥し、更に、置換メッキ法により表面に金メッキを施し、金メッキされた導電性微粒子を得た。

[0053] (比較例1)

実施例1と同様にして、基材微粒子を作製し、無電解メッキ前処理工程を行った。

硫酸ニッケル170g/L、次亜リン酸ナトリウム170g/L、ピロリン酸ナトリウム340g/L、メッキ安定剤として1g/Lの硝酸タリウム水溶液6mLの混合溶液120mLをアンモニア水でpHを9.4に調整しニッケルメッキ液とし、10分間かけて、反応浴槽に、定量ポンプを通して添加し、ニッケルメッキ反応のpHが7.8であることを確認したこと以外は実施例1と同様にして行い、ニッケルメッキ微粒子3を得た。

得られたニッケルメッキ微粒子3は、実施例1と同様にして、ニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定を行った結果、ニッケルの結晶ピークが確認され、結晶構造ニッケルメッキ層であることが確認された。

[0054] 次いで、実施例1と同様にして、無電解メッキ後期工程後、金メッキ層の作製を行い、金メッキされた導電性微粒子を得た。

[0055] (比較例2)

実施例1と同様にして、基材微粒子を作製し、無電解メッキ前処理工程を行った。

ニッケルメッキ液のpH、及び、ニッケルメッキ反応のpHを6.0に調整したこと以外は

実施例1と同様にして無電解メッキ前期工程を行い、ニッケルメッキ微粒子4を得た。得られたニッケルメッキ微粒子4は、実施例1と同様にして、ニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定を行った結果、ニッケルの結晶ピークは確認できず、非結晶構造ニッケルメッキ層であることが確認された。

[0056] 次いで、錯化剤としてグリシンを用い、ニッケルメッキ反応時のpHを7.8に調整したこと以外は、実施例1と同様にして、無電解メッキ後期工程を行い、ニッケルメッキ微粒子5を得た。

得られたニッケルメッキ微粒子5は、実施例1と同様にして、ニッケルメッキ被膜のX線回折測定を行った。X線回折測定を行った結果、ニッケル結晶は(111)面へ配向する結晶粒塊が60%であることが確認され、結晶構造ニッケルメッキ層であることが確認された。

[0057] 次いで、実施例1と同様にして、金メッキ層の作製を行い、金メッキされた導電性微粒子を得た。

[0058] <評価>

実施例1及び比較例1～2で得られた導電性微粒子について、以下の評価を行った。結果を表1に示した。

[0059] (1) 導電性微粒子の密着性評価

実施例1及び比較例1～2で得られたそれぞれの導電性微粒子について、100mLのビーカーに、導電性微粒子1g、直径1mmのジルコニアボール10g、及び、トルエン20mLを投入し、ステンレス製の4枚攪拌羽根により300rpmで3分間攪拌し、導電性微粒子の解砕を行った。

解砕を行った導電性微粒子について、走査電子顕微鏡(SEM)写真(1000倍)にて、1000個観察中の割れた粒子数をカウントして、基材微粒子とメッキ被膜との密着性の評価を行った。なお、割れた粒子数は、導電性微粒子の直径の1/2以上のひびや剥がれをおこしたものをカウントした。

[0060] (2) 異方性導電材料の評価

樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製、「エピコート828」)100重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール2重量部、及び、トルエン100

重量部を、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが $10\mu\text{m}$ となるように塗布し、トルエンを蒸発させて接着性フィルムを得た。

次いで、樹脂バインダーの樹脂としてエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、「エピコート828」）100重量部、トリスジメチルアミノエチルフェノール2重量部、及びトルエン100重量部に、得られた導電性微粒子を添加し、遊星式攪拌機を用いて十分に混合した後、離型フィルム上に乾燥後の厚さが $7\mu\text{m}$ となるように塗布し、トルエンを蒸発させて導電性微粒子を含有する接着性フィルムを得た。なお、導電性微粒子の配合量は、フィルム中の含有量が $5\text{万個}/\text{cm}^2$ となるようにした。

得られた接着性フィルムと導電性微粒子を含有する接着性フィルムとを常温でラミネートすることにより、2層構造を有する厚さ $17\mu\text{m}$ の異方性導電フィルムを得た。

得られた異方性導電フィルムを $5\times 5\text{mm}$ の大きさに切断した。これを、一方に抵抗測定用の引き回し線を有した幅 $200\mu\text{m}$ 、長さ 1mm 、高さ $0.2\mu\text{m}$ 、 $L/S20\mu\text{m}$ のアルミニウム電極のほぼ中央に貼り付けた後、同じアルミニウム電極を有するガラス基板を、電極同士が重なるように位置あわせをしてから貼り合わせた。

このガラス基板の接合部を、 40MPa 、 200°C の圧着条件で熱圧着した後、電極間の抵抗値、及び、電極間のリーク電流の有無を評価した。

[0061] [表1]

	実施例1	比較例1	比較例2
ニッケル(111)面に配向するニッケル結晶粒塊の割合	86%	—	60%
1000個観察中の割れた粒子数	0個	10個	50個
電極間の抵抗値	10Ω	10Ω	20Ω
電極間のリーク電流の有無	無し	無し	無し

[0062] 実施例1は、導電層に、錯化剤としてクエン酸ナトリウムを用いた非結晶構造ニッケルメッキ層を含むため、解砕処理を行ってもメッキ被膜が割れにくく耐衝撃性が向上しており、基材微粒子の表面に非結晶構造ニッケルメッキ層が形成されているため、基材微粒子と導電層との密着性が優れていると言える。

一方、比較例1は、導電層に非結晶構造ニッケルメッキ層を含まないため、解砕処理を行うとメッキ被膜が割れやすく耐衝撃性が低下しており、基材微粒子と導電層との

密着性が悪いと言える。

また、比較例2は、錯化剤としてグリシンを用いているため、ニッケルメッキ層が柱状に配向しており、メッキ被膜が縦方向にひび割れを起こしやすくなっている。その結果、解砕処理を行うとメッキ被膜が割れやすく耐衝撃性が低下しており、基材微粒子と導電層との密着性が悪いと言える。

産業上の利用可能性

- [0063] 本発明によれば、導電層が割れにくく耐衝撃性が向上し、基材微粒子と導電層との密着性に優れた導電性微粒子、及び、該導電性微粒子を用いた異方性導電材料を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 基材微粒子と、前記基材微粒子の表面に形成された導電層とからなる導電性微粒子であって、
前記導電層は、前記基材微粒子の表面に接する非結晶構造ニッケルメッキ層と、結晶構造ニッケルメッキ層とを有し、
X線回折測定における面積強度比により求められる、ニッケル(111)面に配向するニッケル結晶粒塊の割合が80%以上である
ことを特徴とする導電性微粒子。
- [2] 非結晶構造ニッケルメッキ層の含リン率が10～18%であり、かつ、結晶構造ニッケルメッキ層の含リン率が1～8%であることを特徴とする請求項1記載の導電性微粒子。
- [3] 導電層は、ビスマス及び／又はタリウムを1000ppm以下含有することを特徴とする請求項1又は2記載の導電性微粒子。
- [4] 導電層は、表面に突起を有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の導電性微粒子。
- [5] 突起は、芯物質を有することを特徴とする請求項4記載の導電性微粒子。
- [6] 芯物質の80%以上が、基材微粒子に接触しているか又は前記基材微粒子との距離が5nm以内であることを特徴とする請求項5記載の導電性微粒子。
- [7] 更に、導電層の表面に金層が形成されていることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の導電性微粒子。
- [8] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の導電性微粒子の製造方法であって、
基材微粒子の表面に触媒付与を行う工程1と、
クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯化剤を含有するニッケルメッキ液を用い、
かつ、ニッケルメッキ反応時のpHを4.9以下に調整することにより前記基材微粒子の表面に非結晶構造ニッケルメッキ層を形成させる工程2と、
クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、プロピオン酸、乳酸、及び、酢酸、並びに、これらの塩からなる群より選択される少なくとも1種の錯化剤を含有するニッケルメッキ液を用い、
かつ、ニッケルメッキ反応時のpHを7.2～9に調整することにより結晶構造ニッケルメ

ツキ層を形成させる工程3とを有する
ことを特徴とする導電性微粒子の製造方法。

- [9] 請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の導電性微粒子が樹脂バインダーに分散されて
なることを特徴とする異方性導電材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/00 (2006.01), **H01B5/16** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B5/00 (2006.01), **H01B5/16** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-197160 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; Par. Nos. [0016] to [0019], [0035] to [0053] (Family: none)	1-9
A	JP 9-176827 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	1-9
A	JP 9-13166 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 December, 2005 (15.12.05)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2005 (27.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015994

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-90660 A (Kobe Steel, Ltd.), 30 March, 1990 (30.03.90), Claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01B5/00** (2006.01), **H01B5/16** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01B5/00** (2006.01), **H01B5/16** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **H01R11/01** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2004-197160 A (日本化学工業株式会社) 2004.07.15 【特許請求の範囲】、【0016】-【0019】、【0035】-【0053】 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 9-176827 A (日新電機株式会社) 1997.07.08 【特許請求の範囲】、【0013】 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 9-13166 A (日新電機株式会社) 1997.01.14 【特許請求の範囲】、【0017】 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.12.2005

国際調査報告の発送日

27.12.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)